Spektralanalytische Untersuchung des Glimmlichts an Spitzen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der hohen Philosophischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. B.

von

HERMANN VON DECHEND

ACAD. LUDD. BAT. BIBL.

Freiburg i. B.
Hof- und Universitätsbuchdruckerei C. A. Wagner
1909

Dekan:
Prof. Dr. Osann.

Referent:
Geh. Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Meiner Großmutter

Die Spektra der Lichterscheinungen, welche beim Austritt der Elektrizität aus Spitzen in dem umgebenden Gase auftreten, sind bisher noch nicht Gegenstand einer systematischen Untersuchung gewesen. Nur ein einzelner Versuch ist von Warburg[1] gemacht worden, der anläßlich seiner Experimente über leuchtenden elektrischen Wind in Stickstoff auch eine Aufnahme des emittierten Spektrums herstellte.

Die Bedingungen, unter denen im Spitzenstrom ein Gas zum Leuchten erregt wird, sind so wesentlich andere, wie im Funken- oder Geißlerrohr, daß ein Zusammenfallen der Spitzenstromspektren mit den bisher bekannten zunächst nicht zu erwarten ist. Vorversuche, die Herr Himstedt im Jahre 1905 über diesen Gegenstand anstellte, ergaben in der Tat Resultate, die eine nähere Untersuchung wünschenswert erscheinen ließen, so z. B. konstatierte er das Auftreten eines neuen Spektrums in Wasserstoff, ferner einen Unterschied der Spektra von CO und CO_2, die bekanntlich im Geißlerrohr dasselbe Spektrum emittieren. Auf seine Anregung hin unternahm ich es, in einer Reihe von Gasen die Leuchterscheinungen spektralanalytisch zu verfolgen[2].

Bei der geringen Intensität des Glimmlichts war nur auf photographischem Wege und nur mit einem lichtstarken Prismenspektrographen eine Untersuchung möglich. Zur Verfügung stand ein Quarzspektrograph von Steinheil mit zwei 60° Cornuprismen und Objektiven von 40 cm Brennweite und der relativen Öffnung 1 : 10. Das Modell ist eine Abänderung des von Lehmann[3] entworfenen. Dem Vorteil der größeren Dispersion steht bei diesem Instrument der Nachteil einer stärkeren Krümmung der Fokus-

[1] Annalen 10 S. 184. 1903.

[2] Eine vorläufige Mitteilung der Ergebnisse ist erschienen in den Berichten der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg, Band XVII, u. Phys. Ztschr. 9, S. 852, 1908.

[1] Lehmann, Ztschr. f. Instrumentenkunde S. 230. 1904.

fläche gegenüber. Die Methode von Hartmann, angewandt in ähnlicher Weise, wie sie Lehmann in der zitierten Mitteilung beschreibt, ergab eine Fokusfläche, die von einer Ebene so weit entfernt war, daß an eine Aufnahme des Spektrums vom Ultraviolett bis zur Grenze des Gelb auf einer einzigen Platte nicht zu denken war. Im Verlauf der Untersuchung zeigte sich ferner, daß ein kräftiges Erhitzen der Spektralröhren bei ihrer Füllung nicht zu umgehen war, so daß ein Arbeiten mit Quarzapparaten wegen der unvermeidlichen Kitt- oder Schliffstellen sehr große Schwierigkeiten bot. Ich verzichtete daher auf den ultravioletten Teil und benutzte den Spektrographen nur für das Gebiet von 3300 A. E. aufwärts.

Vollkommene Schärfe war auch für diesen beschränkten Bereich nicht zu erzielen. Große Aufmerksamkeit erforderte außerdem das Festhalten der Einstellung. Die beim Einsetzen der Kassette unvermeidlichen Erschütterungen bewirkten oft eine bleibende Verschiebung des ganzen Kameraträgers, so daß häufig eine Nachjustierung nötig wurde und manche Aufnahme, bei der die Verschiebung unbemerkt blieb, fehlschlug.

Da die untersuchte Lichtquelle als nahezu punktförmig anzusehen ist, so war es nötig, um vollkommene Ausfüllung der Objektive zu erreichen, ein Bild der Spitzenelektroden auf dem Spalte zu entwerfen. Die Einstellung verlief im einzelnen wie folgt: Die Mattscheibe der Kamera wurde beleuchtet, dann vor den Spalt eine Linse von ca. 5 cm Brennweite gesetzt und nach Augenmaß ihre Axe möglichst in die des Kollimatorobjektivs gebracht, jedenfalls immer dafür gesorgt, daß dieses auch bei engstem Spalt in seiner ganzen Ausdehnung gesehen werden konnte von einem Punkte aus, der weiter von der Linse entfernt war, als später die Stromröhre zu stehen kam. Nun wurde diese in angemessener Höhe in ein Stativ befestigt, von hinten beleuchtet und so lange verschoben, bis die Elektroden auf der Spaltfläche scharf abgebildet waren und beide Spitzenbilder genau auf dem Spalt lagen. Das hierzu notwendige Zusammenfallen der Verbindungslinie der Spitzen mit der Spaltrichtung ließ sich durch Anvisieren mit einem vorher in die Kollimatorachse gerichteten Fernrohr mit Fadenkreuz bequem erreichen. Wenn nunmehr der Strom durch die Röhre ging, erblickte ich nach Herausnahme der Mattscheibe mit ausgeruhtem Auge die Spektra der beiden leuchtenden Punkte als schwach schimmernde Bänder, in denen meist keine Einzelheiten zu erkennen waren. Nach Beendigung der Aufnahme wurden Linse und Stromröhre

entfernt, der Spalt mit einer vorher hergestellten Blende an der Stelle der Spitzenbilder zugedeckt und an eine genau markierte Stelle eine Zylinderlinse gesetzt, welche das Bild der Vergleichslichtquelle auf den Spalt warf. Auch hier war für volle Ausfüllung der Objektive gesorgt.

Als Vergleichsspektrum kam das bei der geringen Dispersion allzu linienreiche Eisenspektrum nicht in Betracht, um so mehr als schärfste Definition der Linien im ganzen in Betracht kommenden Bereich nicht zu erzielen war. Ich benutzte zunächst das Funkenspektrum der von Eder[1] angegebenen Cadmium-Zink-Bleilegierung. Dessen Linien sind indessen nicht immer scharf genug, um eine sichere Ausmessung zu ermöglichen; da außerdem die Linien immer noch nicht genügend nahe aneinander liegen, um lineare Interpolation bei der Berechnung der Wellenlängen in erster Annäherung zu gestatten, also doch eine genauere Interpolationsformel gewählt werden mußte, so versuchte ich den Quecksilberlichtbogen mit seinen weniger zahlreichen aber sehr scharfen Linien zu verwenden. Hier tritt aber der große Nachteil auf, daß entweder bei kurzer Belichtung nur die Hauptlinien erscheinen, oder bei längerer zwar eine große Zahl der schwächeren zum Vorschein kommt, aber gleichzeitig starke Verbreiterung der Hauptlinien sich störend bemerkbar macht. Im ersten Fall sind zu wenig Linien aufgenommen, im zweiten ist ein großer Teil als Normalen unbrauchbar. Sehr gelegen kam daher die Einführung der Quecksilberamalgambogenlampe aus Quarzglas. Nach einer Mitteilung von Arons[2] erscheinen selbst bei kurzer Belichtung neben den Hauptlinien des Quecksilbers auch die Hauptlinien der zugesetzten Metalle. Ich fand, daß bei hoher Belastung der Lampe in etwa einer halben Stunde sich eine Verteilung der Insensität einstellt, die bei einer bestimmten Belichtungszeit ein noch günstigeres Resultat ergibt, als die Aronsschen Photographien erwarten lassen. Die Hauptlinien des Quecksilbers erscheinen immer noch in ausreichender Schärfe, wenn die wichtigsten Nebenlinien ausexponiert sind. Auf diese Weise ist es möglich, namentlich die Lücke zwischen 3984 und 3663 auszufüllen. Da außerdem einige Zahlenangaben bei Arons verdruckt sind, lasse ich hier eine Tabelle der Linien folgen, wie sie bei hoher Belastung der Lampe nach der Zusammenziehung des Leuchtfadens auftreten.

---

[1] Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse S. 44.
[2] Arons, Annalen 23 S. 176. 1907.

Tab. I.

Wellenlängen des Vergleichsspektrums.

Wellenlängen	Element	Wellenlängen	Element	Wellenlängen	Element	Wellenlängen	Element
5461	*Hg*	4339,5	*Hg*	3790,4	*Hg*	3561,5	*Hg*
5086,1	*Cd*	4109,9	*Hg*	3751,8	*Hg*	3543,7	*Hg*
4916,4	*Hg*	4078,1	*Hg*	3663,3	*Hg*	3500,1	*Cd*
4810,7	*Zn*	4046,8	*Hg*	3654,9	*Hg*	3467,8	*Cd*
4806,1	*Cd*	3984,1	*Hg*	3650,3	*Hg*	3466,3	*Cd*
4722,3	*Zn*	3906,6	*Hg*	3614,6	*Cd*	3403,7	*Cd*
4680,6	*Zn*	3859,9	*Hg*	3613,0	*Cd*	3390,5	*Hg*
4358,6	*Hg*	3820,6	*Hg*	3610,7	*Cd*	3344,4	*Zn*
4347,7	*Hg*	3801,5	*Hg*	3593,2	*Hg*	3341,7	*Hg*

Die Ausmessung der Platten erfolgte hauptsächlich mit einem Zeißschen Mikroskop mit Meßschraube. Die Schraubenfehler konnten bei der erreichten relativ geringen Genauigkeit vernachlässigt werden. Bevor das Freiburger physikalische Institut in den Besitz dieses Apparates gelangte, benutzte ich die Instrumente von Herrn Professor G. Meyer in Freiburg und von Herrn Professor Kayser in Bonn. Beiden Herren möchte ich auch hier meinen besten Dank aussprechen.

Die sämtlichen gemessenen Spektra bestanden aus meist unscharfen Linien und Banden, die außerdem mit geringen Ausnahmen auf starkem kontinuierlichen Untergrunde lagen. Die Einstellung blieb auch bei den schärfsten dieser Linien um mindestens $^1/_{100}$ mm unsicher, woraus für die kürzesten Wellenlängen 0,3, für die längsten 1 A. E. Fehler resultiert. Bei der Mehrzahl der gemessenen Linien ist indessen ein Fehler von bis zu 4 A. E. möglich. Im allgemeinen stimmen jedoch die Messungen mit den bekannten Linien weit besser überein. Jedenfalls genügt die erreichte Genauigkeit zur Identifizierung der einzelnen Spektra und wohl auch zur vorläufigen Festlegung neuer Linien.

Zur Interpolation kamen zwei Formeln in Betracht. Einmal die von Watts[1]

$$\lambda^2 = \frac{n_2 - n_1}{\frac{n - n_1}{\lambda_2{}^2} + \frac{n_2 - n}{\lambda_1{}^2}}$$

wobei n_1 n_2 die Abstände der benutzten Normalen von einem will-

[1] Eder und Valenta, Beiträge S. 53.

kürlichen Nullpunkt bedeuten, n dieselbe Größe für die unbekannte Linie, λ_1 λ_2 λ die zugehörigen Wellenlängen, sodann

die Hartmannsche Formel[1]

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{C}{s - s_0},$$

deren Konstanten λ_0, C, s_0 aus drei bekannten Linien und ihren Längen berechnet werden.

Diese letztere Funktion stellte die Wellenlänge nur dann mit für meine Zwecke genügender Genauigkeit dar, wenn das Interpolationsintervall nicht größer war als 800 A. E. Für das am meisten in Betracht kommende Gebiet beschränkte ich das Intervall noch mehr und berechnete die Konstanten für vier Teile: 3341—3650, 3650—4046, 4046—4680, 4680—5461, wenn nicht gerade eine günstigere Verteilung des zu messenden Spektrums eine bequemere Einteilung gestattete.

Die beträchtlichen Variationen der Einstellung, welche die oben erwähnten Mängel des Spektrographen nach sich zogen, brachten es mit sich, daß die Konstanten für jede Platte andere Werte annahmen. Ich verwandte trotzdem häufig die gleiche Formel für verschiedene Aufnahmen und korrigierte die Werte mittelst einer Fehlerkurve, die aus den Abweichungen der Quecksilberlinien leicht ermittelt werden konnte, analog dem Verfahren zur Elimination der Interpolationsfehler bei Messungen in Gitterspektren, die nicht streng normal sind. Für die wichtigeren Messungen berechnete ich indessen alle Konstanten für jede Platte einzeln. Waren nur wenige Linien zu bestimmen, so zog ich die fast ebenso genaue Werte liefernde Wattssche Formel vor.

Ein systematischer Fehler der Messungen wurde dadurch bedingt, daß das Vergleichsspektrum meist nicht genau an das Spitzenspektrum anschloß. Dies war ohne Präzisionsspaltblende nicht zu erreichen und mußte wegen der Krümmung der Spektrallinien zu Fehlern führen, die nach dem violetten Ende zu immer größer werden. Dieser Fehler ist indessen meistens nicht über einige Zehntel A. E. hinausgegangen und im wichtigsten Falle — bei Wasserstoff — wegen der nicht mehr punktförmigen Lichtquelle (siehe später) ganz weggefallen.

---

[1] Vgl. Eder und Valenta, Beiträge S. 381. Die Originalabhandlung war mir nicht zugänglich.

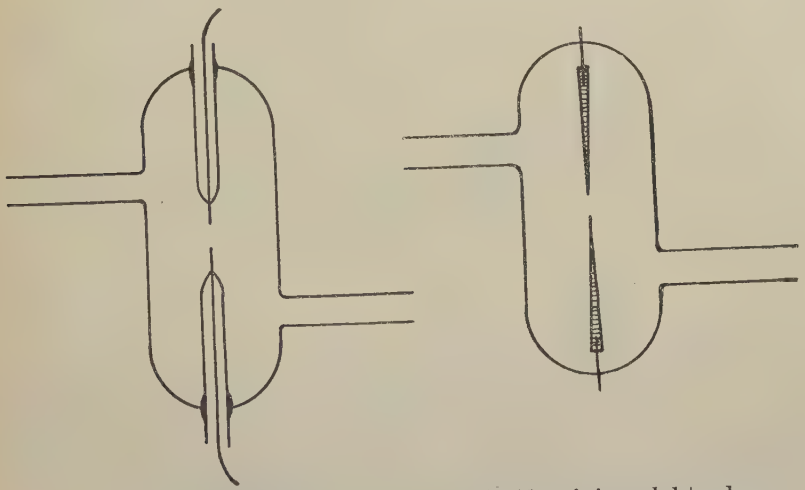
Zur photographischen Technik ist folgendes zu bemerken. Die geringe Intensität des Spitzenlichts erforderte eine Platte mit einer möglichst gleichmäßigen Empfindlichkeit für das ganze untersuchte Gebiet. Bei einer Reihe von sonst sehr guten Fabrikaten störte die plötzliche Abnahme der Empfindlichkeit in der Nähe des meist im Blaugrün gelegenen Empfindlichkeitsminimums. Schließlich blieb ich bei der „Chromoplatte“ der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation stehen. Die ebenfalls versuchte „panchromatische“ Platte von Lomberg zeigte sich zwar noch überlegen, neigte aber mehr zu Schleierbildung und mußte außerdem sehr vor dem roten Dunkelkammerlicht geschützt werden. Die Mehrzahl der Aufnahmen ist daher auf „Chromoplatten“ gemacht.

Kann man bei Spektralaufnahmen die Belichtungszeit reichlich bemessen, so ist im allgemeinen ein möglichst kontrastreich arbeitender, feines Silberkorn hervorrufender Entwickler anzuwenden. Ein kalter (12°) Glycinentwickler mit reichlichem Bromkalizusatz wird in solchen Fällen allen Ansprüchen gerecht. Hat man aber, wie in meinem Falle, fast immer mit knapp zureichender Belichtung zu rechnen, so ist dieser Entwickler nicht brauchbar, weil er manche Linie nicht mehr zum Vorschein bringt, die die sog. Rapidentwickler noch herausarbeiten. Ich wandte daher schließlich den Metol-Hydrochinonentwickler an und ließ es ruhig auf leichte Schleierbildung ankommen. Eine stärkere Verschleierung läßt sich bequem durch Abschwächung entfernen, was sich indessen nur sehr selten als nötig erwies. Die den Tabellen zugrunde liegenden Meßplatten sind niemals einer Nachbehandlung unterzogen worden.

Als Stromquellen wurden benutzt eine Voßsche Influenzelektrisiermaschine mit zwei rotierenden Scheiben von 50 cm Durchmesser, ferner eine Hochspannungsbatterie von Klingelfuß, bestehend aus 2400 Elementen, einige Male auch ein kleiner Induktor. Zum Antrieb der Elektrisiermaschine erwies sich am geeignetsten ein normal für 220 Volt gebauter zweipferdiger A. E. G.-Motor. Durch Anschluß an die 72 Voltleitung und geeignete Schaltung ließ sich seine Tourenzahl so herabsetzen, daß die Elektrisiermaschine ohne Vorgelege mit dem Motor gekuppelt werden und ihr eine Tourenzahl von etwa 60 per Minute bis zur höchst zulässigen durch einfaches Verschieben eines Ruhstratwiderstandes erteilt werden konnte, ohne daß auch bei langsamster Rotation ein Stillstand zu befürchten war. Da es nicht angängig war, die Elektrisiermaschine ununterbrochen laufen zu lassen,

so beanspruchten viele Aufnahmen von etwa 40 Stunden Expositionszeit mehrere Tage. Es war daher dringend geboten, den Spektrographen und die Lichtquellen vollständig erschütterungsfrei auf einem Betonfundament aufzustellen. Um das Ganze war ein lichtdichter Verschlag gebaut, von dem zwei Seiten bequem entfernt werden konnten. Die Stromzu- und -ableitung geschah durch Drähte, die durch Glasröhren in das Innere gelangten. Die Zuleitung war kurz gehalten, um ihre Kapazität möglichst herabzusetzen.

Die verwendeten Stromröhren entsprachen meist Fig. 1.



a) Platinelektroden b) Aluminiumelektroden

Fig. 1.

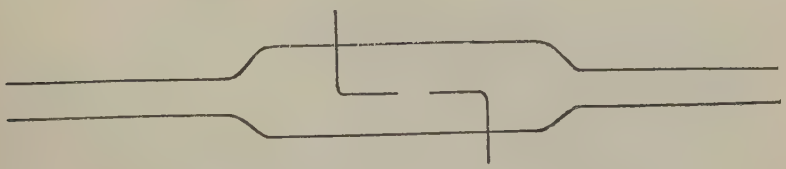


Fig. 2.

Der Durchmesser der Röhren variierte zwischen 1,5 und 4 cm, der Abstand der Spitzen zwischen 0,4 und 4 cm. Die Form Fig. 2 hat den Vorteil sehr leichter Luftverdrängung. Als Elektrodenmaterial diente Platin und Aluminium. Platindraht von 0,2 mm wurde im Gebläse zu einer Spitze ausgezogen und dann 5—10 mm oberhalb eingeschmolzen; an Aluminiumdraht ließ sich eine sehr feine Spitze am Schleifstein herstellen. Irgendwelche Beeinflussung der

Spektra durch das Elektrodenmaterial habe ich nie bemerkt. Jede Stromröhre und womöglich jeden Teil des Gasdarstellungs- und Reinigungsapparats unterwarf ich vor der Zusammensetzung einer gründlichen Reinigung mit Chromsäure, spülte sodann mit kaltem Wasser nach und saugte schließlich kochendes Wasser hindurch. Durch diese Behandlung wird einmal eine weitgehende Reinigung der Glasoberfläche erzielt, sodann aber läßt sich, da das Glas und das zurückgebliebene Wasser heiß sind, durch einfaches Luftdurchsaugen in wenigen Minuten eine genügende Trocknung erreichen, die sich auch auf die, bei direkter Erwärmung mit einer Flamme gefährdeten Schliffe und Hähne erstreckt. Ein nach der Herstellung sorgfältig gekühlter Hahn hält dies, vielleicht bedenklich erscheinende plötzliche Durchströmen von kochendem Wasser ohne weiteres aus. Die häufig angewandte Trockenmethode mit Alkohol und Äther ist im vorliegenden Falle nicht anwendbar, da infolge des Zurückbleibens von Dämpfen auf der Glasoberfläche die Reinheit des Gases gefährdet ist. Außerdem ist die beschriebene Methode auch wesentlich schneller.

Nach dieser Reinigung wurden die einzelnen Teile zusammengefügt, wenn es anging mit Schliffen, sonst durch Verblasen. Schlauchverbindungen oder Siegellackkittungen habe ich nie angewandt; eine gute Verbindung dieser Art ist außerdem zeitraubender als direktes Verschmelzen. Beim Zusammenblasen wandte ich die Vorsicht an, zwischen Apparatur und Mund einen langen, trockenen Schlauch und womöglich eine Flüssigkeitssäule einzuschalten.

Schliffe und Hähne habe ich erst angewandt, als ich mich überzeugt hatte, daß das verwendete Kautschukhahnfett niemals so viele Dämpfe abgab, daß ein Einfluß auf das Spektrum auch bei niedrigem Druck erkennbar war. Aus demselben Grunde hielt ich es auch für statthaft, unter Umständen die Stromröhren mit Hähnen zu verschließen, anstatt sie abzuschmelzen, was immer dann geboten erscheint, wenn z. B. durch lang dauernde Einwirkung von $P_2 O_5$ die letzten Spuren von Feuchtigkeit beseitigt werden sollen und daher die Diffusionsgeschwindigkeit nicht durch eine immer mindestens 2—3 cm lange kapillare Abschmelzstelle herabgesetzt werden darf. Eine einzige solche Abschmelzstelle kann z. B. die Erreichung eines harten Röntgenstrahlvakuums mit einer Gaedepumpe lange verzögern[1]. Austreiben der in den Elektroden okkludierten und

[1] Vgl. dazu den Prospekt G. L. III der Firma Leyholds Nachfolger, Köln. S. 21.

an den Glaswänden adsorbierten Gase ist jedenfalls vollkommener zu erreichen, wenn ein weitgebohrter Hahn als Abschlußmittel eingefügt wird.

Die Darstellung der untersuchten Gase erfolgte großenteils im chemischen Laboratorium. Dessen Leiter Herrn Professor Gattermann bin ich für sein liebenswürdiges Entgegenkommen zu großem Dank verpflichtet.

Versuche in Wasserstoff.

Die Vorversuche von Herrn Geh. Rat Himstedt hatten ergeben, daß bei der Spitzenentladung in Wasserstoff von ca. Atmosphärendruck ein weit über den nächsten Bereich der Spitzen hinausgehendes Leuchten stattfand und daß dies leuchtende Gebiet ein Spektrum emittierte, das weder mit den bekannten Spektren des Wasserstoffs, noch mit denen auderer Gase zu identifizieren war. Eine vorläufige Ausmessung bestätigte dies letztere und es war nunmehr zu untersuchen,

1. ob die neuen Linien wirklich dem Wasserstoff zuzuschreiben sind,
2. unter welchen Bedingungen das Spektrum erscheint,
3. waren die Wellenlängen möglichst genau zu bestimmen.

Um die beiden ersten Fragen zu erledigen, bin ich genötigt, die Versuche, auch was die technische Ausführung anbelangt, ausführlich zu beschreiben, da eine Verwertung der Resultate ausgeschlossen erscheint, wenn die experimentellen Bedingungen nicht genau bekannt sind.

Als Verunreinigungen sind bei spektralanalytischen Untersuchungen in Gasen besonders Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd und allenfalls Stickstoff störend, deren sehr leicht auch bei geringem Partialdruck mit großer Helligkeit auftretende Bandenspektra alle andern Linien zudecken können. Im Spitzenstrom in Wasserstoff und ebenso in Stickstoff ist hingegen Sauerstoff noch mehr zu fürchten, der nach den Warburgschen Untersuchungen einen weitgehenden Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften besitzt. Da mit diesen die Emissionsvorgänge in engem Zusammenhang stehen können, so war Sauerstoff in erster Linie zu vermeiden. Ich entwickelte Wasserstoff durch Elektrolyse von Akkumulatorenschwefelsäure, leitete ihn erst über P_2O_5, dann durch ein Rohr, welches Platinschwarz auf vorher ausgeglühtem Asbest enthielt, sodann durch ein zweites P_2O_5-Rohr und schließlich in die Stromröhre. Das

Platinschwarz wurde dabei stark erhitzt und etwa vorhandener Sauerstoff mußte unter der katalytischen Wirkung des Platins mit dem Wasserstoff H_2O bilden, welches von der zweiten P_2O_5-Röhre absorbiert wurde. Die Stromröhre wurde während der ganzen Zeit der Durchleitung ebenfalls erhitzt.

Die Charakteristik der Röhre, aufgenommen mit einem Siemensschen Elektrometer, das von 500—10000 Volt abzulesen gestattete, und Drehspulengalvanometer, zeigte den für sauerstoffreien Wasserstoff charakteristischen[1] Verlauf, daß bei kaum meßbarer Steigerung der Elektrodenspannung die Stromstärke bedeutend zunahm.

Beim Durchgang des Elektrisiermaschinenstroms beobachtete ich zwischen den Elektroden eine sehr schwach leuchtende Wolke; wie sie begrenzt war und welche Farbe sie hatte, war nicht zu unterscheiden. Die Aufnahme lieferte bei neunstündiger Belichtung und nachheriger Verstärkung der Platte mit Uran den Beweis, daß wirklich eine Emission im Gasraum stattfand, welche die neuen Linien aufwies, während die nächste Umgebung der Spitzen das sekundäre Wasserstoffspektrum emittierte. Verlängerung der Belichtung auf 20 Stunden ergab eine Platte, die erheblich mehr Linien zeigte und zu einer ersten genaueren Messung der Wellenlängen benutzt wurde, aber jedenfalls auch zeigte, daß mit engem Spalt selbst diese Expositionsdauer nicht hinreichte, um alle Linien zu erhalten.

Durch diese Versuche war es wahrscheinlich gemacht, daß Sauerstoffverunreinigungen das Auftreten des Spektrums nicht bedingen. Doch die oben beschriebene Füllungsmethode läßt sich unter Verwendung dieses Resultats verbessern, und ich verfuhr deshalb weiterhin folgendermaßen.

Der Apparat entsprach Fig. 3.

Alle Teile waren miteinander verblasen; um die Stromröhre legte ich ein Asbestgehäuse, das auch noch die Abschmelzstelle in sich schloß. Das Ganze wurde vor der Einfüllung der Schwefelsäure unter Durchsaugen eines trockenen Luftstroms erhitzt, um adsorbierte Gase zu entfernen. Die ausgekochte Säure füllte ich unter möglichster Vorsicht ein, legte zwischen die Elektroden einen Pfropf aus Glaswolle, um Diffusion von Sauerstoff zu verhindern, und entwickelte dann zwei Stunden auf der Seite der U-Röhre Sauerstoff.

---

[1] Warburg, Annalen 2 S. 295. 1900.

Während der ersten Zeit ließ ich nur Funken zwischen den Elektroden übergehen, um durch Ozonbildung eventuelle oxydable Verunreinigungen unschädlich zu machen. Von da ab wurde das Asbestgehäuse mit einer einzigen kurzen Unterbrechung bis zum Abschmelzen auf 300° gehalten. Der Funke zeigte ein reines Sauerstoffspektrum. Daraufhin ließ ich sieben Stunden Wasserstoff durchströmen, ebenfalls unter dauerndem Funkenstrom, während das U-Rohr mit flüssiger Luft gekühlt war und schmolz schließlich ab. Die einzige zu erwartende Verunreinigung, nämlich Wasserdampf, mußte im U-Rohr kondensiert werden. Wenn Sauerstoff zurückgeblieben war, so konnte sein Partialdruck jedenfalls nicht größer

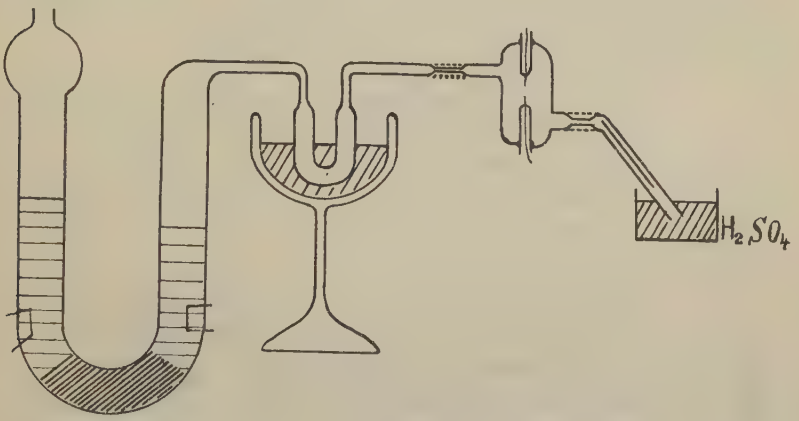


Fig. 3.

sein als in den bei den Vorversuchen benutzten Röhren, die ebenfalls durch Durchströmung luftfrei gemacht waren.

Überraschenderweise war ein über den nächsten Bereich der Spitzen hinausgehendes Leuchten weder mit dem Auge wahrnehmbar, noch photographisch zu erkennen, trotz sehr langer Belichtung. Die Spitzen gaben das sekundäre Wasserstoffspektrum.

Schaltete ich eine 3 mm lange Funkenstrecke (Messingkugeln) vor, so ging ein bläulichweiß schimmerndes Band zwischen den Spitzen über, das ebenfalls das sekundäre Wasserstoffspektrum emittierte. Vergrößerung der Funkenstrecke ließ rote Funken überspringen, welche in erster Linie das erste Spektrum zeigten.

Eine zweite Röhre, bei der die Elektroden einen Abstand von 12 mm (vorher 40 mm) besaßen, mit denselben Vorsichtsmaßregeln gefüllt, ergab dieselben Resultate.

Die Charakteristik der ersten dieser Röhren verlief normal, die der zweiten hatte sogar negative Werte von $\frac{dV}{di}$.

Z. B.

bei $V = 3600$ $\quad i = 1{,}48 \cdot 10^{-5}$ A.
$V = 3400$ $\quad i = 2{,}29 \cdot 10^{-5}$.

Das Ergebnis dieser beiden Versuche schien mir zu beweisen, daß irgend eine Beimischung notwendige Bedingung für das Auftreten des neuen Spektrums sei. Damit war die weitere Untersuchung sehr erschwert; denn da die erste Röhre, die ja das neue Spektrum lieferte, schon sehr sorgfältig gefüllt worden war, mußte ich annehmen, daß die erforderliche Menge der Beimischung sehr klein sei und auf ganz unkontrollierbare Weise in das Gas hineingeraten konnte aus der Glaswand, den Elektroden etc.

Fig. 4.

Da die Elektrodenspannungen der bisher angefertigten Röhren tief genug lagen, um ein Arbeiten mit der Hochspannungsbatterie des Instituts zu gestatten, machte ich mir diese Stromquelle von da ab zunutze.

Eine ohne große Sorgfalt gefüllte Röhre Fig. 4 ($P_2 O_5$-Trocknung), zeigte mit der Batterie verbunden zwischen den Elektroden einen bläulichen Lichtpinsel von so großer Helligkeit, daß bei weitem Spalt schon mit dem Auge das Spektrum als das neue erkennbar war. Dieser Lichtpinsel ging immer gradlinig von der Kathode aus, wenn irgend zwei der vier Platindrähte als Zu- und Ableitung gewählt waren, war also unabhängig von der Lage der Anode. Ein Versuch, den Lichtstreif durch einen kleineren Hufeisenmagneten aus Stahl abzulenken, mißlang, brachte ich indessen die Röhre in das ca. 6000 c. g. s. betragende Feld eines Du Boisschen Halbringelektromagneten, so trat eine deutliche Ablenkung ein. Die Ablenkung ging in die entgegengesetzte über, wenn Röhrenstrom oder Kraftfeld umgekehrt wurden. Berühren der Glaswand mit einem Leiter bewirkte ebenfalls eine Ablenkung, jedoch in so verschiedener Weise, daß eine Gesetzmäßigkeit nicht feststellbar war. Die letztgenannte Erscheinung wird wohl ihre Ursache in statischen Ladungen der Glasoberfläche haben. Beim Ausschalten des Magneten geht die Ablenkung nicht plötzlich, sondern allmählich zurück, was vielleicht auf dieselbe Ursache zurückführbar

ist. Der Sinn der Ablenkung entspricht einem Strahl negativer Ionen. Da über deren Geschwindigkeit nichts bekannt ist, anderseits die Größe der vielleicht in Betracht kommenden ablenkenden elektrischen Felder sich der Messung entzieht, so ist über Ladung und Masse der transportierten Ionen keine Angabe möglich. Eine ganz ähnliche Erscheinung ist von Warburg[1] in Stickstoff beobachtet und als leuchtender elektrischer Wind bezeichnet worden.

Warburg stellt zunächst fest, daß der leuchtende Wind in Stickstoff nicht den Bahnen der Spitzenstromträger folgt und jedenfalls weniger als 3,7 % des Gesamtstromes mit sich führt.

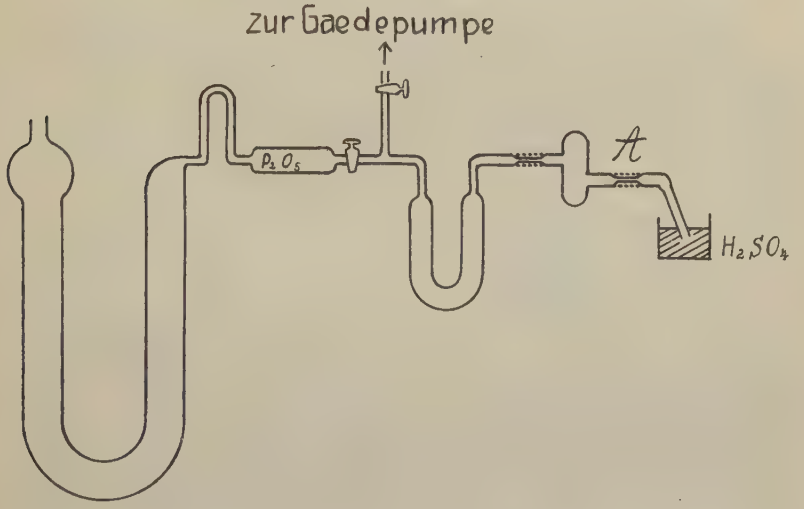


Fig. 5.

Weiterhin zeigt er, daß der leuchtende Wind durch Einführung von *Na* fast vollkommen verschwindet und zieht daraus den Schluß, daß eine Verunreinigung mit Sauerstoff die Erscheinung bedingt.

Meine Auffassung, daß auch in Wasserstoff eine Verunreinigung für das Auftreten des leuchtenden Windes erforderlich ist, scheint mir durch dieses Analogon gestützt.

Um einige Anhaltspunkte über die Natur der anscheinend notwendigen Verunreinigung zu gewinnen, benutzte ich den Apparat Fig. 5.

[1] Warburg, Annalen 10 S. 184. 1903.

Solange das U-Rohr nicht mit flüssiger Luft gekühlt war, entsprach das Ganze fast genau der früheren Apparatur, mit der ein leuchtender Wind hergestellt worden war. Trotzdem gelang dessen Reproduktion zunächst nicht, ich beobachtete indessen, daß bei schnellem Durchströmen des Wasserstoffs sofort der bläuliche Pinsel erschien. Der Apparat stand über Nacht und am nächsten Tage zeigte sich beim Anlegen der Batterie nur der normale Stern auf den beiden Spitzen. Da die Vermutung nahe lag, daß die Elektroden das in Betracht kommende Gas absorbiert hatten, legte ich einen Induktor an (Simonunterbrecher, ca. 4 cm Schlagweite) und erhielt sofort den leuchtenden Wind wieder, der nunmehr auch mit der Hochspannungsbatterie zu erhalten war. Gleichstrom ist also zu dessen Erzeugung nicht notwendig; die Helligkeit ist bei Verwendung des Induktorstroms sogar größer als sonst, zur Aufnahme des Spektrums erwies sich indessen, wie zu erwarten war, die Batterie weit überlegen. Obiger Versuch lehrte, daß die Okklusion in den Elektroden eine wesentliche Rolle spielt. Nun setzte ich ein Dewargefäß mit flüssiger Luft unter das U-Rohr, schmolz bei A zu, evakuierte mit der Gädepumpe und erhitzte unter dauerndem Stromdurchgang die Röhre so lange, bis das Auftreten von gelbleuchtenden Punkten an den Einschmelzstellen das Weichwerden des Glases ankündigte. Nachdem nun wieder vorsichtig Wasserstoff zugelassen war bis zu Atmosphärendruck, zeigte sich nichts mehr von leuchtendem Wind. Wegnahme der flüssigen Luft und längeres Stehenlassen (ca. 12 Stunden) ließ ihn jedoch wieder in voller Stärke auftreten. Dieser Versuch wurde mehrere Male reproduziert. Abermaliges Kühlen, Auspumpen, Erhitzen und Neufüllen ergab immer wieder eine normale Entladung. Unmittelbar darauf schmolz ich die Röhre ab. Nach Verlauf einer Stunde zeigte sich jedoch wieder leuchtender Wind in großer Stärke.

Dies Verhalten schien mir unbedingt auf das allmähliche Loslösen von Gasen von den Glaswänden zu deuten. Da hierbei in erster Linie wohl Wasserdampf in Betracht kommt, wurde ich an meinem früheren Resultat irre, daß Sauerstoff keinen Einfluß hätte, so daß es mir notwendig erschien, zunächst einmal dafür zu sorgen, daß die Wasserhaut des Glases jedenfalls noch stärker reduziert war als in den oben geschilderten Experimenten, und wenn dann kein leuchtender Wind eintrat, allmählich Sauerstoff beizumischen und zu sehen, ob dann ein Einfluß vorhanden sei. Die Apparatur entsprach Fig. 6.

Im Hauptstromkreis lag ein Ballastwiderstand (W) und ein Ampèremeter (A), im Nebenschluß ein Stöpselrheostat (R) und ein Präzisionsampèremeter (P) von Siemens & Halske. Alle Hähne wurden erst gefettet, nachdem die flüssige Luft angesetzt war. Ich leitete zunächst reinen Wasserstoff durch das Röhrensystem und erhitzte den ganzen Apparat einige Zeit, soweit es anging. Nach halbstündiger Durchströmung legte ich die Hochspannungsbatterie an, ohne

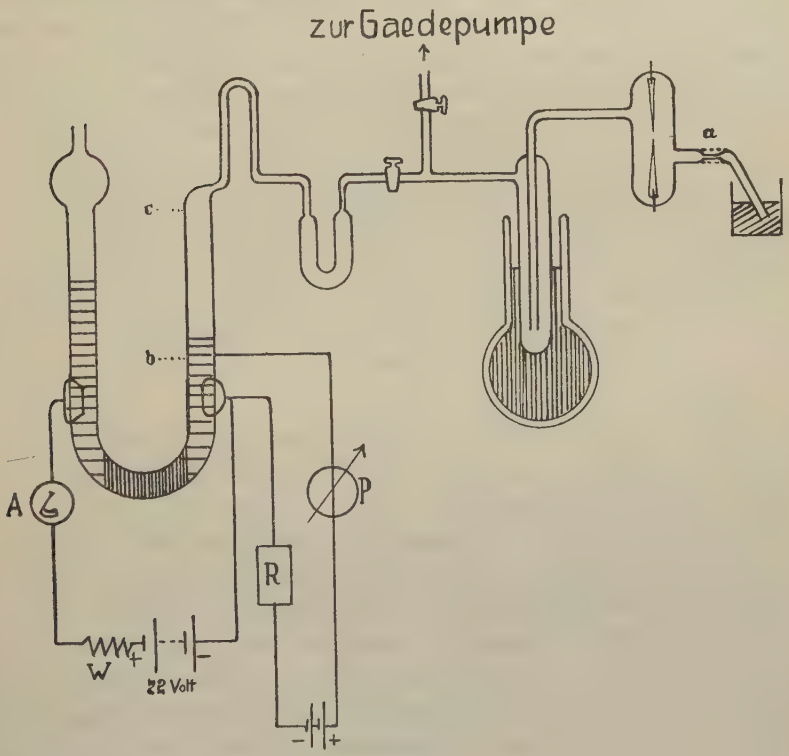


Fig. 6.

leuchtenden Wind zu erhalten; der Induktor ergab dasselbe. Ich pumpte, nachdem in a abgeschmolzen war, aus bis auf Röntgenstrahlenvakuum und ließ 20 Minuten unter dauerndem Pumpen den Induktionsstrom durch das Gas gehen. Um Zerstäuben zu vermeiden, waren Aluminiumelektroden angewandt. Darauf erhitzte ich die Stromröhre und die angrenzenden Röhren 40 Minuten lang bis zur Gelbfärbung der Flamme, ließ ganz langsam neuen Wasserstoff zu, setzte die Heizung noch einige Minuten fort und pumpte zum

zweiten Male aus. Das bei geeignetem Druck beobachtete Spektrum war rein. Dies Verfahren wurde im ganzen dreimal wiederholt. Ich kann wohl annehmen, daß sowohl die von den Elektroden okkludierten als auch die von der Glaswand festgehaltenen Gase nunmehr weitgehender entfernt waren, als in den vorhergehenden Versuchen. Vermischte ich nun den Wasserstoff mit von möglichst kleinen zu größeren ansteigenden Sauerstoffmengen, so mußte ich denselben Gehalt treffen, der bei den früheren Versuchen eventuell den leuchtenden Wind hervorgebracht hatte. Der kleinste meßbare Strom im Nebenschluß des Zersetzungsapparats betrug 1 Milliampère, der Hauptstrom zwischen 2,7 und 3 Ampère. Ließ ich den Nebenstrom nur einen gemessenen Teil der Zeit strömen, die nötig war, um die Schwefelsäure vom b—c zu verdrängen, so konnte ich den Partialdruck des beigemischten Sauerstoffs von ca. $^1/_{60000}$ des Wasserstoffdrucks ab aufwärts erhöhen. Größere Mengen ließen sich in meßbarer Weise durch Kommutieren des Hauptstroms einführen. Bei keinem einzigen Versuch sah ich eine Andeutung von leuchtendem Wind. Eine ähnliche Serie von Versuchen nach Wegnahme der flüssigen Luft verlief ebenso ohne Resultat.

Eine ähnliche Apparatur erlaubte mir, Luft, Leuchtgas oder Kohlensäure einzuführen, womit ich jedoch ebenfalls kein Auftreten von leuchtendem Wind erzielte.

Ein schnelles Durchströmenlassen mit Wasserstoff, das früher den Wind hervorgerufen hatte, war wegen des allzu großen Volumens der Apparatur nicht angängig, ich ersetzte daher den elektrolytischen Apparat durch einen Kippschen mit Zink und Schwefelsäure und trocknete mit $P_2 O_5$. Bei langsamem Durchströmen änderte sich nichts, bei schnellem jedoch trat sowohl der leuchtende Wind auf, als auch ein unverkennbarer Geruch nach Phosphorwasserstoff. Der letztere verschwand bei Abstellen des Stromes ebenfalls, so daß seine Bildung wohl auf einer durch den Strom erzwungenen Reaktion zwischen Wasserstoff und mitgerissenem $P_2 O_5$ beruht. Da nun früher in allen Fällen, wo ich leuchtenden Wind erhielt, auch ein $P_2 O_5$-Rohr benutzt worden war, so wäre es möglich gewesen, daß eine Verunreinigung mit Phosphorwasserstoff die Erscheinung herbeiführte. Eine zweite Wirkung der schnellen Durchströmung besteht zweifellos darin, daß die Trocknung des Gases nicht mehr ausreichend ist. Da dieser Umstand ebenfalls von Einfluß sein kann, so blieb, um die Wirkung von $P_2 O_5$ allein zu

studieren, nur der Ausweg, ein Gasometer mit konzentrierter Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit mit elektrolytischem Wasserstoff zu füllen. Durch drei Waschflaschen mit Schwefelsäure wurde der Wasserstoff getrocknet, bevor er in das Gasometer trat. Geschieht dies nicht, so reichert sich die oberste Schicht der Sperrflüssigkeit so mit Wasser an, daß lange nicht der kleinste mögliche Wasserdampfdruck erreicht wird. Vom Gasometer aus konnte der Wasserstoff durch ein Ringstück geleitet werden (Fig. 7), entweder direkt in die Stromröhre oder durch P_2O_5. Durchströmung unter Vermeidung des P_2O_5 schnell oder langsam ergab keinen leuchtenden Wind, Einschalten des letzteren jedoch ebensowenig, so daß es scheint, als ob P_2O_5 keinen maßgebenden Einfluß ausübt.

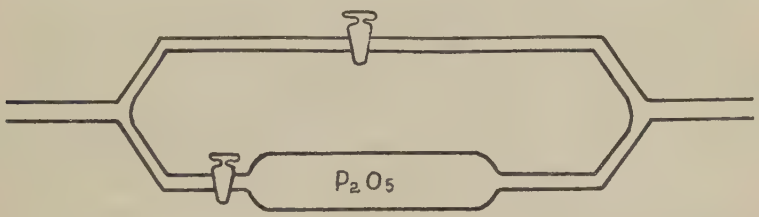


Fig. 7.

Ich hatte indessen Gelegenheit, einige andere interessante Beobachtungen zu machen. Stellte ich den Gasstrom ab, so trat nach einigen Minuten von beiden Elektroden ausgehend je ein kurzer Lichtpinsel auf. Die beiden lagen jedoch nicht in einer Ebene, sondern windschief zueinander. Änderte der eine seine Lage, so änderte auch der andere die seinige, schließlich aber gingen beide nach der Mitte zusammen und es bildete sich dort eine Verdickung des leuchtenden Gebildes, die ganz so aussah, als ob sich dort zwei Gasstrahlen breit bliesen. Ein ganz kurzes Öffnen des Gasometerhahns, das drei oder vier Blasen durch den Apparat treten ließ, brachte die ganze Erscheinung zum Verschwinden. Nach einigen Minuten begann dasselbe Spiel von neuem, und ich suchte die Gelegenheit zu benutzen, die Stromverhältnisse zu beobachten. Da aber ein schnelles Wechseln des Beobachtungsplatzes ohne Gefährdung der sehr ausgedehnten Apparatur besonders im Dunkeln nicht tunlich erschien, konnte ich nur feststellen, daß die Stromstärke zwischen 2 und $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ schwankte und die Elektrodenspannung ebenfalls veränderlich war, während die beiden Lichtpinsel hin- und herschwankten und dann schließlich wieder in der Mitte zusammen-

trafen. Kurz danach bestand nur noch der von der Kathode ausgehende, der immer größer wurde und sich schließlich weit über die Anode hinaus ausdehnte. So wie der Anodenwind verschwunden war, schwankte das Galvanometer nicht mehr, sondern stieg langsam auf höhere Skalenteile. Abermaliges Durchleiten von frischem Wasserstoff brachte den Wind wieder zum Verschwinden und diesmal tauchte nach einiger Zeit nur mehr der Kathodenwind auf.

Sehr auffallend ist nun, daß sofort nach diesem „Ausblasen" des leuchtenden Windes die Elektrodenspannung (e) mit einem Ruck steigt und die Stromstärke (i) sinkt. Gleichzeitig mit dem Wiederauftauchen des leuchtenden Windes steigt i und sinkt e wieder.

Zeit in Min.	i $3 \cdot 10^{-4}$	e	
0	11	4600	
15	52	3800	Der leuchtende Wind wird
25	58	3500	sichtbar.
28	66	3300	
32	73	3050	
48	72,8	2940	
70	77	2940	

Im allgemeinen bewegt sich das Galvanometer ziemlich stetig aufwärts, oft aber auch steigt i sprunghaft auf einen höheren Wert. Der Versuch ließ sich qualitativ gleich beliebig oft wiederholen. Die Anfangs- und Endwerte von i und e fielen jedoch verschieden aus, z. B.

Zeit in Min.	i $3 \cdot 10^{-4}$	e	
0	12	4500	
25	62	3100	von da ab konstant,

und besonders die Zeit bis zum Erreichen konstanter Werte variierte von ca. 2 Minuten (geschätzt) bis 70 Minuten.

Das Spektrum war in dieser Röhre dasselbe wie früher.

Das gleiche Verhalten von i und e ließ sich nun auch ohne Durchströmung erreichen, wenn ich die Röhre mit einem Bunsenbrenner erhitzte. Auch dieser Versuch wurde mehrere Male wiederholt. Jedesmal bewegten sich Galvanometer und Elektrometer auf niedrigere, resp. höhere Werte, während der leuchtende Wind

verschwand. Eine der früher gefertigten Röhren zeigte dies Verschwinden des leuchtenden Windes ebenfalls, jedoch ohne daß eine Änderung von i und e eintrat, was vielleicht daran liegt, daß die Röhre abgeschlossen war, während in der andern, die durch Schwefelsäure abgeschlossen war, der Druck konstant blieb. Ich wiederholte den Versuch mit demselben Erfolge, während der untere Teil der Röhre in flüssige Luft tauchte. Das Wiederkehren des leuchtenden Windes unter diesen Bedingungen zeigt, daß die Gase, welche eventuell die Erscheinung bedingen, nicht leicht kondensierbar sind; Wasserdampf erscheint jedenfalls ausgeschlossen.

Des Spektrum des leuchtenden elektrischen Windes in Wasserstoff besteht aus beiderseits über die Spitzen hinausgehenden unscharfen Linien, die man ebensogut auch als kurze Banden bezeichnen könnte.

Von den besten Aufnahmen wurde eine mit der Bonner Teilmaschine, die andere mit dem Zeißschen Mikroskop gemessen, die erste mit der Wattsschen, die zweite mit der Hartmannschen Formel berechnet. Beide Reihen weichen um durchnittlich $\pm$ 0,5 und im Maximum 0,9 A. E. voneinander ab. Diese Übereinstimmung dürfte indessen eine zufällige sein, die Fehler können sich möglicherweise bis auf 3 A. E. belaufen.

Tab. II.

Wellenlängen des Spektrums des leuchtenden, elektrischen Windes im Wasserstoff.

λ	Intensität (1—3)	λ	Intensität (1—3)
4299,8	1	3645,7	3
4276,4	2	3641,1	1
4178,5	2	3588,5	1
4157,6	3	3557,3	3
4064,8	1	3552,5	1
4045,3	3	3501,9	1
3958,6	1	3471,8	1
3939,4	3	3467,7	1
3838,2	3	3419,2	1
3740,3	3		

Spalt 1/40 mm
Belichtung
36 Stunden

Zwei Linien liegen meist nahe aneinander; im brechbareren Teil ist von diesen beiden die mit der größeren Wellenlänge die stärkere, im weniger brechbaren umgekehrt. Eine Reihe von Linien

liegt in der Nähe von Linien des sekundären Wasserstoffspektrums[1], jedoch meist entfernter als die Beobachtungsfehler. Die beiden leuchtenden Sterne an den beiden Spitzen emittieren das sekundäre Spektrum auf sehr starkem kontinuierlichen Untergrund. Die Linien des leuchtenden Windes gehen beiderseits über diese Bänder hinaus.

Alles in allem scheint es sich hier um eine sehr komplizierte Erscheinung zu handeln, für deren Deutung die beschriebenen Versuche kaum ausreichen dürften. Sicher scheint zu sein, daß eine Verunreinigung des Wasserstoffs wesentliche Bedingung für das Zustandekommen des leuchtenden Windes ist. Welcher Natur sie sein muß, vermag ich nicht anzugeben.

Der leuchtende Wind in Stickstoff unterscheidet sich in wichtigen Punkten von dem in Wasserstoff. Zunächst fehlt bei Stickstoff der Zusammenhang mit Spannung und Stromstärke, sodann der Einfluß der Temperatur[2]. Ferner tritt in Stickstoff ein Nachleuchten auf, in Wasserstoff nicht, und schließlich ist das Spektrum des leuchtenden Windes in Stickstoff übereinstimmend mit dem normalen Linienspektrum, in Wasserstoff tritt ein ganz neues Spektrum auf.

Man könnte vielleicht annehmen, daß in beiden Gasen eine Verbindung in der Nähe der Spitzen entsteht, die sich nachher wieder zurückbildet. Die freiwerdende Energie wird in beiden Fällen in Strahlungsenergie umgesetzt. Bei Stickstoff ist das emittierende Ion dasselbe, welches das normale Linienspektrum emittiert, bei Wasserstoff indessen eines, das bei Bedingungen, wie sie bei Erzeugung der bisher bekannten Spektra vorhanden sind, nicht auftritt. Vielleicht wird auch seine Emission für gewöhnlich durch andere Spektra verdeckt. Ob dies letztere Ion nur Bestandteile des Wasserstoffmolekuls enthält, oder auch fremde, ist nicht zu entscheiden, mit andern Worten, es bleibt unsicher, ob das in der Tabelle mitgeteilte Spektrum dem Wasserstoff zugehört oder einer Verbindung des Wasserstoffs. Bei Wasserstoff müßte ferner die durch den chemischen Prozeß freiwerdende Energie teilweise auch zur Ionisation verwertet werden, da offenbar ein enger Zusammenhang mit der Konzentration der freien Ionen besteht.

Eine experimentelle Trennung aller mitwirkenden Variablen zu erreichen, muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

---

[1] Dufour, Sur les spectres de l'hydrogène. Ann. chim. phys. ser. VIII t. IV p. 395. 1906.

[2] Warburg, Annalen 10 S. 184. 1903.

Stickstoff. Luft, Stickoxyd.

Die Darstellung erfolgte nach einer von Herrn Dr. Trautz vorgeschlagenen Methode, die auf Oxydation von Ammoniak durch Brom beruht. Die bisher am schwierigsten zu beseitigende Verunreinigung, NO, tritt hierbei jedenfalls nicht auf. Trotzdem wurde ein Glührohr mit Kupfer eingeschaltet. Das Verfahren ist nach den bisherigen Versuchen apparativ noch nicht vollkommen und es ist wahrscheinlich, daß mit durch die Waschflaschen gedrängte Ammoniakdämpfe eine Verunreinigung mit Wasserstoff bewirkt haben. Die Charakteristik (Kurve I) der benutzten Röhre ist nicht die von ganz reinem Stickstoff, sondern verläuft flacher, aber nicht so flach, wie bei auch nur geringer Sauerstoffbeimengung.

Von einem leuchtenden Wind ist mit dem Auge nichts zu erkennen, selbst bei längerem Verweilen im Dunkeln; die Photographie beweist aber, daß ein Leuchten weit über die Spitze hinaus durch den ganzen Zwischenraum sich fortsetzt. Der Ausgangspunkt ist in diesem Fall aber die Anode. Demnach haben wir es mit einer positiven Säule zu tun, wie sie ja auch von den positiven Spitzenkämmen einer Elektrisiermaschine ausgehen. Das Spektrum ist, wie Messung und Vergleichsaufnahme beweist, das normale Bandenspektrum des Stickstoffs, wie es in der Kapillare eines Geißlerrohrs auftritt, und besitzt keinen kontinuierlichen Untergrund.

Das gleiche Spektrum ergab die Spitzenentladung in Luft und in NO. Die Darstellung des letzteren erfolgte aus $NaNO_2$, H_2SO_4, Hg. Die Untersuchung wurde dadurch erschwert, daß NO im Spitzenstrom zerfällt, wahrscheinlich in N_2 und höhere Oxyde, namentlich NO_2, die sich auf der Glaswand niederschlagen und schließlich eine so gut leitende Haut bilden, daß der gesamte Strom durch sie hindurchgeht. Die beiden gefertigten Röhren, von denen besonders die zweite mit allen möglichen Vorsichtsmaßregeln gefüllt wurde, enthielten nach zehnstündigem Stromdurchgang, wie die Braunfärbung bewies, NO_2 und leiteten nur noch durch die adsorbierte Schicht, ohne zu leuchten. In beiden Fällen gelang es aber, das Spektrum im wesentlichen festzuhalten.

Stickstoff, Luft und NO emittieren also im Spitzenstrom das gleiche Spektrum, und in allen drei Gasen geht das Emissionsgebiet über die Spitzen hinaus. Bei kurzer Exposition erscheinen nur die stärksten Banden verlängert, bei längerer greifen alle Banden von einer Spitze zur andern über.

Diese auffallende Vergrößerung des Leuchtgebietes, die außer diesen drei Gasen also auch Wasserstoff in Gestalt des leuchtenden Kathodenwindes aufweist, habe ich bei keinem andern der untersuchten Gase in ähnlichem Maße beobachtet. Nur bei der Entladung in CO und CO_2 (s. später) tritt eine schwache Verlängerung einzelner Banden auf. In allen andern Fällen sind die Sterne auf den Spitzen das einzige Emissionsgebiet. Einen leuchtenden Kathodenwind, wie Warburg ihn beobachtete, habe ich weder in N noch in NO, noch in Luft gesehen. Da die Bedingungen für dessen Auftreten, wie aus den Warburgschen Mitteilungen und dem analogen Verhalten des Wasserstoffs hervorgeht, ziemlich unbekannt sind und unkontrollierbare Verunreinigungen entscheidenden Einfluß haben, so sah ich von Experimenten in dieser Richtung ab.

Sauerstoff.

Darstellung: Elektrolyse von Akkumulatorenschwefelsäure.
Trocknung: P_2O_5.
Charakteristik s. Kurve II.

Ein in die Erdleitung eingeschaltetes Telephon summt schwach. Die Belichtungsdauer ging bis zu 24 Stunden. Bei beiden gemachten Aufnahmen ist der Spektrograph nicht scharf eingestellt gewesen. Die Fehler sind daher größer als sonst. Das Spektrum zeigt starken kontinuierlichen Untergrund. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Reihe die Resultate meiner Messung, in der zweiten die Intensitäten (1—6), in der dritten und vierten in der Nähe liegende Zahlen des Sauerstoffgeißlerrohrspektrums nach Hasselberg[1]. Ein leuchtender Wind tritt nicht auf.

Tab. III.

Sauerstoff.

Spitzenrohr		Geißlerrohr		Spitzenrohr		Geißlerrohr	
λ	i	λ	i	λ	i	λ	i
4706,7	2	4705,7	6	4194,9	4	4190,0	4
4653,9	2	4651,2	4	4158,6	4	4156,8	6
4597,4	2	4596,5	4	4122,7	5	4121,7	6
4418,2	6	4417,4	2	4075,2	2	4076,2	1
4369,4	5	4369,7	6	3976,6	4	3973,4	1
4351,7	6	4351,6	2	3958,1	2	3954,5	3
4318,9	4	4319,9	3				

Spalt 1/40 mm
Belichtung
24 Stunden

[1] Annalen 52 S. 758. 1894.

Aus der Tabelle folgt, daß bei Sauerstoff im Spitzenstrom kein neues Spektrum auftrat, der einzige Unterschied besteht im kontinuierlichen Untergrund.

Chlor.

Das Gas wurde einer Bombe entnommen und mit Schwefelsäure getrocknet.

Tab. IV.

Spitzenrohr	Geißlerrohr[1]	
λ	λ	i
5219,3	5218,2	8
4796,5	4794,6	10
4783,8	4781,4	5
4346,7	4343,8	10
4252,3	4253,5	9
4134,6	4132,7	8
4061,3	—	—
4000,3	—	—
3944,6	—	—
3805,1	—	—
3755,5	—	—

Spalt 1/40 mm
Belichtung
48 Stunden

Die Linien von 4061,3 ab abwärts dürften dem Stickstoffbandenspektrum angehören, und zwar entsprechen ihnen die Kanten 4060, 3999, 3942, 3805, 3755[2]. Nach Eder und Valenta[3] tritt bei geringem Druck auch bei nur leichter Verunreinigung durch Stickstoff dessen Bandenspektrum auf. Bei höherem Druck und gleichem Mischungsverhältnis soll indessen das Intensitätsverhältnis sehr zu Gunsten des Chlorspektrums verschoben sein. Da es Schwierigkeiten hatte, das ganze Röhrensystem bei der Füllung zu evakuieren, so habe ich die Luft aus dem Apparat mittelst Durchströmung verdrängt, ein Verfahren, das mir bei dem angewandten relativ hohen Druck zulässig zu sein schien. Daß der geringe Luftrest, der noch vorhanden gewesen sein kann, genügte, um die Stickstoffbanden erscheinen zu lassen, beweist wieder die Unsicherheit, mit der Experimente über Gasspektra behaftet sind. Bei Chlor tritt ebenfalls starker kontinuierlicher Untergrund auf. Das Emissionsgebiet beschränkt sich auf die nächste Nähe der Spitzen.

[1] Eder und Valenta, Beiträge S. 358.
[2] Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektra No. 230.
[3] Beiträge S. 362.

Methan.

Darstellung aus Natriumacetat und Natronkalk. Reinigung: KOH, H_2SO_4.

CH_4 zerfällt im Spitzenstrom ziemlich schnell unter Abscheidung von Kohle. Die Charakteristik ist variabel, i sinkt, e steigt. Das Spektrum besteht, abgesehen von einigen auch hier als Verunreinigung auftretenden Stickstoffbanden im wesentlichen aus Linien des ersten und zweiten Wasserstoffspektrums, und zwar denselben, die in HCl (vgl. später) auftreten. Außerdem erscheint noch eine Bande des Swanschen Spektrums. Alle Linien liegen auf starkem kontinuierlichen Untergrund.

Salzsäure.

Darstellung aus $NaCl$, H_2SO_4. Trocknung P_2O_5.

Tab. V.

HCl		$Cl^1{}_2$		$H^2{}_2$		$N^3{}_2$
λ	i 1—10	λ	i 1—10	λ	i 1—40	λ
4793,8	3	4794,6	10	—	—	—
4739,7	3	4740,5	3	—	—	—
4341,2	5	—	—	4341,0 ($H\gamma$)	20	—
4304,0	2	—	—	4304,0	6	—
4275,0	2	4276,6	4	—	—	—
4233,8	2	—	—	4234,5	1	—
4131,2	10	4132,7	9	—	—	—
3913,9	8	—	—	—	—	—
3871,1	4	3871,5	4	—	—	—
3856,2	4	3855,7	2	—	—	—
3853,7	2	3854,8	4	—	—	—
3845,8	4	3845,8	8	—	—	—
3835,2	4	3833,5	8	—	—	—
3830,2	4	3830,9	2	—	—	—
3822,7	4	3821,8	1	—	—	—
3806,7	4	—	—	—	—	3806,0
3783,4	4	—	—	3784,0	1	—
3577,8	10	—	—	—	—	3578,0
3537,9	4	—	—	—	—	3538,0
3374,2	8	—	—	—	—	3373,0

[1] Eder und Valenta, Beiträge S. 358. [2] Dufour a. a. O.
[3] Hagenbach, Konen No. 230.

Die Intensität des Spitzenlichts ist in HCl sehr gering. Eine Verlängerung der Belichtung verbessert das Resultat wenig, da der Kontrast zwischen den Linien und dem kontinuierlichen Untergrund, der hier besonders stark auftritt, dadurch nicht vergrößert wird.

Die Koinzidenzen mit dem Cl_2-Spektrum überwiegen weitaus, nur wenige H_2-Linien sind erkennbar.

Dies Verhalten bildet einen gewissen Gegensatz zu den Erscheinungen im Geißlerrohr, wo das H_2-Spektrum schon bei geringem Partialdruck des Wasserstoffs mit großer Helligkeit auftritt und andere Spektra vielfach verdeckt. Möglicherweise ist dieses Zurücktreten der H_2-Linie dadurch zu erklären, daß das bei zunehmendem Druck immer mehr an Schärfe verlierende, sekundäre Spektrum schließlich in das auch bei niedrigem Druck immer gleichzeitig auftretende, kontinuierliche Spektrum übergeht. Diese Ausartung ist von Dufour[1] bei der Büschelentladung in Wasserstoff photographisch festgestellt worden. Eine Reihe meiner Aufnahmen der Spitzenentladung in reinem Wasserstoff zeigt ebenfalls nur einen kontinuierlichen Streif. Da indessen einige kürzer exponierte Platten das sekundäre Spektrum auf diesem Untergrunde deutlich erkennen lassen, so ist es nicht ausgeschlossen, daß dies Verschwimmen nichts mit der stattfindenden Emission zu tun hat, sondern auf einem Fehler der photographischen Beobachtungsmethode beruht.

Ein Versuch, SO_2 zu untersuchen, wurde angestellt, indessen erfolgte die Zersetzung des SO_2 (zu SO_3 und S wahrscheinlich) so schnell, daß noch während der Einstellung die Stromleitung nicht mehr durch das Gas erfolgte.

Kohlensäure und Kohlenoxyd[2].

Von der Kohle und ihren Verbindungen sind eine ganze Reihe von Spektren bekannt:

I. Das Linienspektrum der Kohle.

Es tritt z. B. auf beim Übergang kondensierter Funken zwischen Kohleelektroden.

---

[1] A. a. O.

[2] Die Abfassung des folgenden Kapitels wurde mir wesentlich dadurch erleichtert, daß mir Herr Prof. Kayser in Bonn das Manuskript des betreffenden Kapitels seines Handbuchs der Spektroskopie zur Verfügung stellte. Ich möchte Herrn Prof. Kayser auch hier meinen herzlichsten Dank für diese liebenswürdige Unterstützung aussprechen.

II. Das Cyanspektrum.

Es tritt auf bei der Bogenentladung zwischen Kohleelektroden in Luft. Läßt man den Bogen in andern Gasen brennen, die keinen *N* enthalten (Ångström und Thalen), oder in Flüssigkeiten, die keinen *N* enthalten (Konen), so verschwindet das Spektrum. II ist demnach dem Cyan zuzuordnen.

III. Kohlenwasserstoffspektrum (Kanten bei 4315, 4368, 3872, 3627). Tritt auf in Kohlenwasserstoffflammen.

Die Bedingungen, unter denen es erscheint, sind noch nicht eingehend studiert.

IV. Das Swanspektrum.

V. Das Kohlenoxydspektrum.

Die Spektra IV und V sind sehr verschieden gedeutet worden. Die beiden jetzt noch allein sich gegenüber stehenden Ansichten sind: Das Swanspektrum ist das Bandenspektrum der Kohle, das Kohlenoxydspektrum ist *CO* zuzuschreiben, oder aber, das Swanspektrum ist das Spektrum von *CO*, das „Kohlenoxydspektrum" ist CO_2 zuzuschreiben. Eine sichere Entscheidung zwischen beiden Auffassungen ist noch nicht möglich. Eine eingehende Diskussion des vorliegenden Materials sowie wichtige neue Versuche teilt Konen[1] mit.

Danach steht fest, daß das Swanspektrum auch unter Bedingungen zu beobachten ist, welche die Anwesenheit von Sauerstoff fast als ausgeschlossen erscheinen lassen. Nimmt man also nicht an, daß auch minimale Verunreinigungen mit Sauerstoff geeignet sind, das Swanspektrum hervorzurufen, so ist damit dessen Zugehörigkeit zu Kohle am wahrscheinlichsten. Da die Spektra der von Konen untersuchten Entladungsform (Kohlebogen in Flüssigkeiten) gegen Verunreinigungen sowohl der Kohlen (*Ca*, *H*, *K*) als der Flüssigkeiten ziemlich unempfindlich sind, so müßte *O* demnach eine Ausnahmestelle eingeräumt werden, wenn man das Swanspektrum dem Kohlenoxyd zuordnen wollte.

Stellt man sich trotzdem auf diesen Standpunkt, so darf man das Spektrum V, „das Kohlenoxydspektrum" nicht mehr *CO* zuschreiben, sondern der Kohlensäure, eine Ansicht, die neuerdings hauptsächlich von Smithells[2] vertreten worden ist. Die wichtigste

[1] Annalen 9, S. 742, 1902.

[2] Phil. Mag. VI ser. 1 p. 476—503 (1901).

Stütze für diese Anschauung findet Smithells darin, daß die elektrischen Entladungen in CO im allgemeinen nur das Swansche Spektrum hervorrufen, und nur unter solchen Bedingungen, die eine Zersetzung des Gases unter Abscheidung von Kohle bewirken, das Kohlenoxydspektrum erscheint, während in CO_2 immer nur das Kohlenoxydspektrum erscheint. Das einfachste wäre daher, anzunehmen, daß das Kohlenoxydspektrum CO_2 zugehört.

Es ist nun von der größten Wichtigkeit, daß Deslandres zum Teil zusammen mit D'Azambuya[1] noch fünf weitere Spektra der Kohleverbindungen entdeckt hat. Es sind nach Deslandres zu unterscheiden:

I. Die positiven Banden

1. Gruppe (das Swansche Spektrum).
2. „ (das Kohlenoxydspektrum).
3. „ (nach violett abschattierte Banden).
4. „ (nach rot abschattierte Banden).

3) und 4) treten auf bei geringem Druck im positiven Licht in CO, CO_2, C_2H_2, $(CN)_2$.

II. Die negativen Banden

1. Gruppe. Tritt auf bei sehr geringen Drucken im Kathodenlicht in CO, CO_2, C_2H_2. Banden nach rot abschattiert.
2. Gruppe. Tritt auf bei Funken durch CO oder CO_2 von Atmosphärendruck unmittelbar an der Kathode. Banden nach violett abschattiert.
3. Gruppe. An der Kathode bei gewöhnlichen Funken durch CO_2 bei Atmosphärendruck. Banden nach rot abschattiert.

Die Spektra sind mit Ausnahme der 1. und 2. positiven Gruppe nur von Deslandres genauer untersucht worden. Ein Teil der 3) positiven Gruppe findet sich im Atlas der Emissionsspektra von Konen und Hagenbach No. 269.

Zu bemerken ist, daß in der 2. positiven Gruppe, dem Kohlenoxydspektrum, nicht nur Banden auftreten, sondern auch

[1] Deslandres Comptes rendus 106, S. 842, 1888. Ann. chim. phys. (6) 15 L. 5, 1888. Comptes rendus 137 L. 457, 1903. Deslandres et d'Azambuya Comptes rendus 140 L 917, 1905.

eine ganze Reihe von Linien, die zum Teil von Loos[1] gemessen worden sind.

Die Spektra der Spitzenentladung in CO und CO_2 sind nun, wie die Himstedtschen Vorversuche ergaben, nicht identisch.

Die genaue Untersuchung lehrte, daß die Spektra eine Übereinanderlagerung der 1., 2. und 3. positiven Gruppe nach der Deslandresschen Einteilung sind und außerdem noch eine Reihe von Linien auftreten, die in den bisherigen Tabellen nicht enthalten sind.

Um einen weiteren Vergleich zu ermöglichen, habe ich die Spektra von CO und CO_2 bei tieferem Druck ebenfalls aufgenommen, und zwar unter andern Bedingungen als sie bei früheren Untersuchungen vorhanden waren.

Der wesentliche Mangel der meisten bisherigen Untersuchungen über Verbindungsspektra in Geißlerröhren ist der, daß zu Beginn der meist ziemlich lange dauernden Aufnahme ein ganz anderes Gasgemisch vorhanden ist, als nachher, da in allen Fällen eine Zersetzung durch den Strom stattfindet. Es ist daher wünschenswert, die Stromröhre dauernd mit frischem Gas zu durchströmen[2]. Die Methode hat gleichzeitig den Vorteil, daß die aus den Glaswänden und den Elektroden sich loslösenden Gase mitgerissen werden, der Reinheitsgrad der Gase daher erheblich größer ist und der Druck konstanter. Um diese Vorteile nicht wieder zu verlieren und namentlich auch um die Stromdichte herabzusetzen und den Einfluß der Glaswand etwas zu beseitigen, verzichtete ich auf die meist übliche Kapillare und benutzte ein Rohr von 3 cm Durchmesser (Al. Elektroden).

CO_2 gewann ich aus fester Kohlensäure, CO aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure; Trocknung P_2O_5.

Auf die Gasentbindungsflasche folgte bei der Darstellung von CO ein Rohr, das mit fester CO_2 und Äther gekühlt wurde, sodann festes KOH und schließlich P_2O_5. Von da wurde das Gas in ein größeres Gefäß gelassen, das ebenfalls P_2O_5 enthielt, und verblieb dort 12 Stunden. Bei CO_2 blieb das Kühlrohr und KOH weg.

Von dem Trockengefäß konnte das Gas entweder durch ein weites Rohr oder durch eine 17 cm lange Kapillare von 1/10 mm

[1] Diss. Bonn 1903.

[2] Die Durchströmungsmethode ist zuerst von Gehlhoff angewandt worden. Ann. 24 S. 553, 1907.

Durchmesser in die Entladungsröhre und von da zur Gaedepumpe gelangen. Die Pumpgeschwindigkeit der Gaedepumpe ist so groß, daß der Druck im Entladungsrohr bei dieser Kapillare gerade der richtige war, um eine schöne positive Säule zu erhalten. Die ganze Apparatur wurde, soweit es anging, mit der Quecksilberpumpe mehrmals möglichst tief evacuiert, der Rest der Apparatur mit der auf 1/100 mm evacuierenden Gaedeschen Universalpumpe. Eingeschaltete Kundtsche Federn ließen der Stromröhre genügende Beweglichkeit, um die Einstellung auf den Spalt zu ermöglichen. Die Stromröhre besaß Spitzenelektroden, um mit derselben Anordnung die Spitzenspektra und die Geißler-Spektra aufnehmen zu können.

Da die Deslandresschen Gruppen zum Teil im Ultraviolett liegen, so war ich genötigt, Quarzverschlüsse anzuwenden und damit wegen der Unmöglichkeit, die Röhre zu erhitzen, auf die äußerste Reinheit zu verzichten. Die Ergebnisse sind indessen nicht anders ausgefallen, als die in reiner Glasapparatur erhaltenen, wenn ich absehe von dem nicht weiter störenden Auftreten einiger Stickstoffbanden und den Cyanbanden 3883 und 3590.

Für die letzten Versuche stand mir ein neuer Spektrograph zur Verfügung, den mir Herr Prof. Koenigsberger in liebenswürdiger Weise überließ. Er besaß Quarz-Flußspathachromate, zwei Prismen in Youngscher Montierung und ein Cornuprisma. Da die Objektive dieses Instruments nur 27 cm Brennweite besitzen, so fiel das Spektrum wesentlich kürzer aus, als das des Steinheilschen Apparates. Die Genauigkeit der Wellenlängenmessung ist daher trotz der sehr guten Definition der Linien nicht größer als vorher.

Das bei tiefem Druck und Durchströmen mit frischem Gas erhaltene Spektrum der positiven Säule ist in CO und CO_2 vollkommen identisch, ist aber keineswegs das normale Kohlenoxydspektrum.

Die Wellenlängen sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Von den typischen Banden des Kohlenoxydspektrums sind vorhanden: 5610, 5198, 4125. Die beiden violetten fehlen auffallenderweise.

Außerdem sind eine Reihe von Koinzidenzen mit Linien, die von Loos zum Kohlenoxydspektrum gerechnet werden, vorhanden, der größte Teil der Linien ist indessen nicht unterzubringen.

Die Banden 4393 und 4511 des Kohlenoxydspektrums habe ich in einer ebenfalls kapillarlosen Röhre bei sehr tiefem Druck auch ohne Durchströmung nicht beobachten können.

Tab. VI.

λ	i 1–5	*CO*-Vakuumrohr	λ	i 1–5	*CO*-Vakuumrohr
5613,2	3	Kurze Bande, Kante nach rot	3907,2	3	Kante nach violett (?)
			3893,4	2	„ „ rot
5199,0	4	Kurze Bande	3815,1	2	Mitte einer Bande
4776,7	1	Erste Kante einer Bandengruppe	3784,8	2	„ „ „
			3692,4	1	„ „ „
4614,3	1	Kante nach rot			
4414,5	2	„ „ „	3483,6	1–3	Am weitesten nach violett gelegene Kante einer Bandengruppe, deren Kanten nach rot liegen
4381,8	2	„ „ „			
4346,5	2	„ „ „			
4342,0	2	„ „ „	3303,9	3	Bandengruppe Kanten nach rot
4327,7	2	„ „ „	3302,1	3	
4286,2	1	„ „ „	3300,9	3	
4211,0	2	„ „ „	3297,7	3	
4194,8	2	„ „ „	3295,2	3	
4180,3	2	„ „ „	3124,9	3	Letzte Kante einer ähnlichen Gruppe wie 3303,9
4165,1	1	„ „ „			
4152,2	1	„ „ „			
4128,6	3	„ „ „	2968,4	3	Letzte Kante einer ähnlichen Gruppe wie 3303,9
4028,1	1	„ „ „			
4014,0	1	„ „ „			
3947,9	2	Mitte einer Bande	2824,2	3	Letzte Kante einer ähnlichen Gruppe wie 3303,9

Die Spitzenentladung bei Atmosphärendruck hat in *CO* und CO_2 einen ganz verschiedenen Charakter.

Zunächst ist auffallend, daß in *CO* sich sehr bald nach Beginn des Stromdurchgangs auf der Kathode Kohle niederschlägt, die allmählich einen Faden bildet. Da dieser Faden den leuchtenden Stern trägt, so kann es leicht vorkommen, daß dieser aus dem Gesichtsfeld des Spektrographen rückt und es ist daher nötig, etwa alle zehn Minuten den Kohlenfaden durch einen Funkenstrom zu zerstören, wobei natürlich der Spektrograph zu verschließen ist. Bei CO_2 habe ich auch bei längerem Stromdurchgang keine Kohlenabscheidung bemerkt.

Auch in andern Beziehungen verhalten sich die beiden Gase sehr verschieden. In Kohlensäure ist überhaupt keine ruhige Entladung zu erzielen, bei kleinem und großem Elektrodenabstand, Platin- und Aluminiumelektroden tritt immer ein Übergang zur Büschelentladung auf, ein eingeschaltetes Telephon summt stark;

Funken bilden sich sehr leicht, so daß bei allen Aufnahmen ein Dämpfungswiderstand eingeschaltet werden mußte, bestehend aus einer mit destilliertem Wasser gefüllten Kapillare von $^1/_{10}$ mm Durchmesser und 41 cm Länge. Dadurch wurde die Funkenbildung vollkommen beseitigt, jedoch gelang es auch mit größeren Widerständen nicht, eine Entladungsform zu bekommen wie in andern Gasen, in denen an beiden Spitzen nur ein leuchtender Stern ohne sichtbares fortsetzendes Büschel vorhanden war. Das Hinausgehen des Leuchtens über die Spitzen findet in sehr geringem Maße (nur photographisch bei den stärksten Banden erkennbar) auch bei *CO* statt.

Das Spektrum der ohne Dämpfungswiderstand in CO_2 immer auftretenden Funken habe ich ebenfalls photographiert.

In *CO* ist im Gegensatz dazu die Entladung vollkommen ruhig, das Telephon schweigt gänzlich, trotzdem eine weitgehende Zersetzung des Gases stattfindet. Gehlhoff[1] hat in seiner Untersuchung über Kathodengefälle und Spektra zusammengesetzter Gase das Verhalten eines in die Erdleitung eingeschalteten Telephons als Kriterium dafür benutzt, ob das Gas im Entladungsrohr zersetzt wurde oder nicht. Im Falle der Spitzenentladung versagt dies Kriterium, wie das Verhalten von *CO* zeigt, vollkommen. Die Charakteristiken s. Kurve III und IV. Diejenige von *CO* wurde unter Einschaltung desselben Wasserwiderstandes aufgenommen, der bei CO_2 notwendig war.

Ferner ist die Intensität des Spitzenlichts eine sehr verschiedene. Bei der höchstzulässigen Tourenzahl der Elektrisiermaschine war das Spitzenlicht in CO_2 immer noch so schwach, daß eine für alle zu untersuchenden Wellenlängen genügende Exposition 40 Stunden beanspruchte; dagegen war die Entladung in *CO* so hell, daß das Spektrum leicht mit dem Auge beobachtet werden, ja sogar die Farben der einzelnen Banden empfunden werden konnten, was in keinem andern Gase je möglich war.

Die Wellenlängen sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Die Tabelle enthält in den ersten drei Kolonnen das Funkenspektrum von CO_2 und die Wellenlängen meiner Aufnahmen der Spitzenstromspektra von *CO* und CO_2. Die nächsten Kolonnen enthalten koinzidierende Linien aus verwandten Spektren, dem Swanschen Spektrum (die Hauptkanten sind fett gedruckt), dem Kohlen-

[1] Annalen 24 S. 553; 1907, und Diss. Berlin 1907.

oxydspektrum, den Deslandresschen Gruppen und dem Cyanspektrum. Die vierte Kolonne ist unterteilt und enthält im Gebiet von 5610 bis 4123 das Kohlenoxydspektrum, von da ab die dritte positive Gruppe von Deslandres. Die Teilung konnte geschehen, weil das erstere Spektrum keine weiter in ultraviolett liegenden Linien aufweist, das letztere keine Koinzidenzen im Gebiet der längeren Wellen.

Tab. VII.

CO_2-Funken		CO-Spitzen		CO_2-Spitzen		CO-Spektrum (Loos)	Swansches Spektrum	Deslandres 2. neg. Gruppe	Cyan-spektrum
	i 1—5		i 1—5		i 1—5				
—		5611,7	2	—		**5610,3**			
—		5192,3	2	—		**5198,3**			
5152,6	1	5160,8	2	—			5165,1		
—		4831,4	4	—			4831,9		
—		4736,5	2	—			4737,2		
—		4720,3	2	—					
4697,5	4	4696,2	2	—			4697,6		
—		4678,2	5	—			4677,0		
4671,4	1	—		—					
4641,9	4	—		—					
—		—		4594,0	1				
4590,6	4	—		—					
—		4510,7	5	—		**4511,0**			
4466,3	1	—		—		4463,6			
4445,9	1	—		—		4445,0			
4415,2	4	—		—		4416,8			
—		4391,3	3	—		**4393,2**			
4364,3	2	4365,7	5	—					
4345,7	3	—		—		4341,1			
4324,2	3	—		—		4327,5			
—		—		4284,0	2	4286,6			
4274,9	3	—		—					
—		4198,2	2	—		4198,3			
4189,0	3	—		—					
4168,4	1	—		—					
—		—		4144,3	2				
—		—		4139,3	2				
4122,4	3	4126,3	5	4125,8	2	**4123,4**			
—		—		4108,7	2				
4072,8	5	—		4076,3	2				
3984,2	1	—		—					
3973,1	3	—		—					
*3963,5	5	—		3963,0	5				
3957,1	2	3958,7	5	—					
*3946,1	5	—		—					
—		—		3914,1	4				
—		—		3904,4	2				
—		3891,8	5	—					
3883,2		—		3883	4				3883
—		—		3870	4				3871
—		—		3861	2				3861
—		—		3855	2				3855

CO_2-Funken	i 1–5	CO-Spitzen	i 1–5	CO_2-Spitzen	i 1–5	Deslandres 3. pos. Gruppe	Deslandres 1. neg. Gruppe	Deslandres 2. neg. Gruppe	Cyan-spektrum
—		—		3840,1	2				
3751,9	5	—		—					
—		3745,1	4	—					
3728,9	4	—		—					
3715,3	4	—		—					
—		3697,1	3	—		3698,7			
—		3679,5	3	—					
—		—		3674,3	5			3674,9	
—		—		3669,9	5				
—		—		3662,6	5				
*3604,8	5	—		—			3607,4		
*3590,0	5	—		—			3593,4		3590
—		—		3563,1	3				
—		3546,8	1	3546,6	3				
—		—		3535,0	1				
—		—		3512,5	1				
—		—		3505,0	1				
—		3494,4	4	—		3492,7			
3475,9	3	—		—					
—		—		—					
3392,7	3	—		—					
3378,2	2	—		—				3377,9	
—		3305,7	4	—		3305,3			
—		—		3259,7	1				
—		—		3252,2	1				
3166,6	1	—		—					
3140,4	1	—		—					
—		3134,3	4	—		3134,6			
—		—		3117,1	2				
*3093,1	5	—		3093,6	2				
*3083,1	5	—		3082,7	2				
*3058,7	1	—		—					
*3051,3	1	—		—					
—		2976,5	4	—		2976,3			
—		—		2897,2	2				
—		—		2896,0	2				
*2884,4	1	—		2884,2	2				
*2882,1	1	—		2882,2	2				
—		2830,0	3	—		2832,0			
—		2825,0	3	—					
*2816,3	1	—		—					

Das Bild ist ein ziemlich verwickeltes und ich möchte daher die wichtigsten Punkte hervorheben.

Betrachten wir zunächst die für das Kohlenoxydspektrum typischen Banden 5610, 5198, 4511, 4393, 4123.

Sie sind sämtlich mit großer Intensität im CO-Spitzenspektrum enthalten. Im CO_2-Spitzenspektrum erscheint dagegen nur die Bande 4123 und auch diese nur schwach. Die Helligkeit dieses Spektrums

im Gebiete der Kohlenoxydbanden ist nun gering; man könnte daher dies Ausbleiben auf zu kurze Belichtungszeit schieben. Da aber auch das CO_2-Funkenspektrum nur die Bande 4123 aufweist, trotzdem viele starke Linien in dem betreffenden Gebiet photographiert sind, so kann man wohl sagen, daß die typischen Kohlenoxydbanden im CO_2-Spitzen- und Funkenspektrum vollständig zurücktreten. Unterhalb 4123 erscheinen im CO-Spitzenspektrum die stärksten Banden der dritten positiven Gruppe von Deslandres, im CO_2-Funken- und Spitzenspektrum außer den von einer Unreinheit des Gases herrührenden Cyanbanden 3883 und 3590 nur noch unbekannte Linien.

Ob es berechtigt ist, hier Koinzidenzen mit den negativen Gruppen von Deslandres anzunehmen, erscheint mir zweifelhaft, da die stärksten Linien dieser Gruppe fehlen.

Im CO_2-Funkenspektrum sind eine Reihe von Linien mit einem Stern bezeichnet, dies soll bedeuten, daß die betreffenden Wellenlängen nur in unmittelbarer Nähe der Spitzen auftreten und nicht in der ganzen Funkenbahn.

Man sollte erwarten, daß gerade diese Linien auch im Spitzenstrom vertreten seien, das ist aber keineswegs der Fall, sondern von elf nur an den Elektroden erscheinenden Linien des CO_2-Funkenspektrums sind nur fünf im Spitzenstromspektrum vorhanden.

Weiterhin erscheinen im CO-Spitzenspektrum eine Reihe von Banden des Swanschen Spektrums, die im CO_2-Spitzenspektrum gänzlich fehlen; im CO_2-Funkenspektrum ist nur 4697 zu sehen.

Es ist damit gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen CO ein ganz anderes Spektrum emittiert wie CO_2.

Es wäre indessen vollkommen verfehlt, nunmehr das sog. Kohlenoxydspektrum dem CO zuzuschreiben. Denn CO_2 sowohl wie CO werden im Spitzenstrom weitgehend zersetzt.

Kohlensäure ist zuletzt von Noda und Warburg[5] in dieser Beziehung untersucht worden. In diesem Gase geht zunächst die Reaktion vor sich

$$2\ CO_2 = 2\ CO + O_2, \text{ sodann}$$
$$3\ O_2 = 2\ O_3.$$

---

[1] Nach Watts und Wilkinson. Phil. Mag. (6) vol. XII p. 581.

[2] Loos, Über Wellenlängen und Gesetzmäßigkeiten in den Hauptbanden des sogenannten Kohlenoxydspektrums. Diss. Bonn 1903.

[3] Deslandres a. a. O.

[4] Nach Kayser und Runge.

[5] Annalen 19 S. 1; 1906. Dort auch die sonstige Literatur.

Das Verhalten des Kohlenoxyds im Spitzenstrom ist bisher nicht genauer untersucht. Ich konstatierte, wie oben bereits erwähnt, eine Abscheidung von Kohle. Weiterhin öffnete ich eine Röhre nach längerem Stromdurchgang (ca. 10 Stunden) unter Barytwasser.

Die Röhre war unter Überdruck abgeschlossen worden, wies aber nunmehr einen Unterdruck auf, entsprechend einer ca. 12 cm hohen Säule von Barytwasser. Starke Trübung bewies sodann Anwesenheit von CO_2, wie ja auch nicht anders zu erwarten war. Kohlenabscheidung in CO bei Stromdurchgang ist schon öfter beobachtet worden[1].

Es ist also noch eine Reaktionsgleichung hinzuzufügen und wir hätten, da unter dem Einfluß der Entladung jedenfalls alle diese Reaktionen auch umgekehrt laufen werden, in beiden Gasen

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2$$
$$2\,CO \rightleftarrows C + CO_2$$
$$3\,O_2 \rightleftarrows 2\,O_3$$

Über den genaueren Verlauf dieser Reaktionen ist nichts bekannt; wie viele und welche Zwischenreaktionen stattfinden, wäre selbst dann nicht angebbar, wenn die Konzentrationen als Funktionen der Zeit bekannt wären und wir annähmen, die Reaktionen gingen in homogenem System isotherm vor sich. Läuft die Reaktion nach den obigen drei Gleichungen ab, so müßte sie durch drei simultane Differentialgleichungen mit je zwei, im ganzen also sechs Konstanten darstellbar sein. Sind Zwischenreaktionen vorhanden, so würden mehr Konstanten zu nehmen sein. Ob wir aber deren sechs oder mehr nehmen, wird die Genauigkeit der Darstellung nicht so stark beeinflussen, daß wir sagen könnten, das eine oder das andere der versuchten Gleichungssysteme entspreche dem tatsächlichen Vorgang.

Einer Messung zugänglich sind nur die Konzentrationen im Gasraum, nicht die an der Spitze herrschenden. Diese sind aber für die Emissionsvorgänge allein maßgebend.

Zu betonen ist dabei ferner, daß Spuren von Wasserstoff bereits ganz andere Reaktionen hervorrufen können und die CO-Reaktionen katalytisch beeinflussen. Wir haben also ein Gemisch

---

[1] S. z. B. Wesendonk, Physik. Ztschr. 9 S. 151. 1908.

von Abbauprodukten von CO und CO_2 vor uns, von dem wir gar nichts wissen. Jede vorhandene Molekülgattung kann ein eigenes Spektrum besitzen und was wir beobachten, ist die Überlagerung aller dieser Spektra.

Zu der Annahme, daß nun die unter dem Namen Kohlenoxydspektrum zusammengefaßten Linien und Banden gerade CO oder CO_2 zuzuschreiben sind, berechtigt uns nichts.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Spektra, welche die elementaren Gase O_2, Cl_2, N_2 bei der Spitzenentladung emittieren, unterscheiden sich nicht wesentlich von den Spektren, welche man bei diesen Gasen in Geißlerröhren resp. bei der Funkenentladung erhalten hat. O_2 und Cl_2 geben das elementare Linienspektrum, N_2 das erste Bandenspektrum, Cl_2 und O_2 zeigen starken kontinuierlichen Untergrund. In N_2 und ebenso in NO und Luft, die beide ebenfalls das erste Bandenspektrum des Stickstoffs liefern, beschränkt sich das Leuchten nicht auf die nächste Umgebung der Spitzen, sondern alle Banden werden auch im Gasraum zwischen den Spitzen emittiert.

Bei Wasserstoff tritt ebenfalls außer dem Leuchten an den Spitzen ein zweites Emissionsgebiet auf in Gestalt eines leuchtenden Windes, der sich von der Kathode aus in den Gasraum erstreckt in einer von der Lage der Anode unabhängigen Richtung. Wie die Ablenkung durch ein Magnetfeld beweist (ca. 6000 c. g. s. mußten angewandt werden) besteht dieser Strahl aus negativen Ionen, die entweder selbst leuchten oder Emission veranlassen. Das Spektrum des leuchtenden Windes besteht aus unscharfen Linien, die mit keinem bekannten Spektrum zusammenfallen, während an den Spitzen selbst das erste und zweite Wasserstoffspektrum emittiert wird. Das Auftreten des leuchtenden Windes ist wahrscheinlich an die Anwesenheit sehr kleiner Verunreinigungen gebunden und ist begleitet von erheblichen Änderungen der Charakteristik des Entladungsstromes.

Von zusammengesetzten Gasen wurden untersucht HCl, CH_4, CO, CO_2.

Alle diese Gase erleiden im Spitzenstrom eine Zersetzung. HCl emittiert hauptsächlich die stärkeren Chlorlinien, außerdem einige Linien der H_2-Spektra und ein kontinuierliches Spektrum, CH_4 Wasserstofflinien und das Swansche Spektrum.

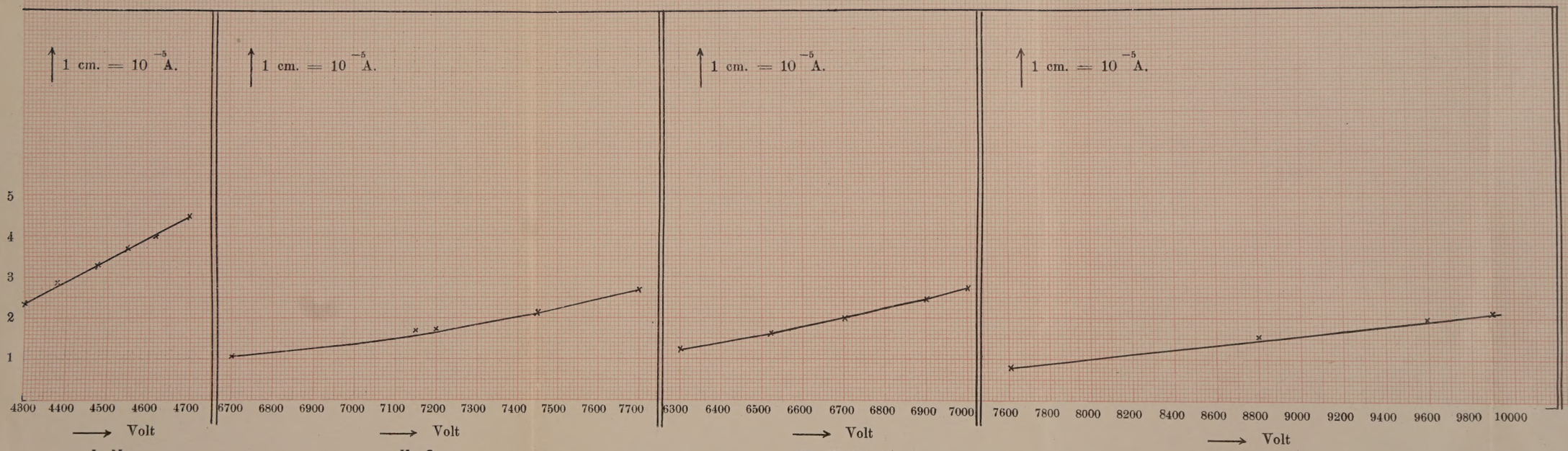
CO und CO_2, die im Geißlerrohr dasselbe Spektrum emittieren, verhalten sich im Spitzenstrom verschieden. In CO erscheinen alle Hauptbanden des Kohlenoxydspektrums, in CO_2 nur 4123.

In CO erscheinen ferner einige Linien des Kohlenoxydspektrums, einige Swanbanden, die Hauptbanden der dritten positiven Gruppen von Deslandres und eine Reihe bisher unbekannter Linien, in CO ebenfalls Linien des Kohlenoxydspektrums und unbekannte Linien.

Funken in CO_2 bei Atmosphärendruck geben ebenfalls im wesentlichen ein neues Spektrum.

Das Spektrum der positiven Säule in einem Entladungsrohr ohne Kapillare bei tiefem Druck und dauernder Durchströmung mit frischem Gas enthält die Kohlenoxydbanden 5610, 5198, 4123 und unbekannte Banden, die bis 2800 gemessen sind.

Zum Schluß erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Geh. Rat Himstedt für die Anregung und Förderung dieser Arbeit und sein mir stets bewiesenes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Desgleichen schulde ich Herrn Privatdozent Dr. Gaede und Herrn Privatdozent Dr. Trautz für ihre vielfache Unterstützung großen Dank.


1 cm. = 10 $^{-5}$ A.
5
4
3
2
1
4300 4400 4500 4600 4700
Volt
I. N_2
1 cm. = 10 $^{-5}$ A.
6700 6800 6900 7000 7100 7200 7300 7400 7500 7600 7700
Volt
II. O_2
1 cm. = 10 $^{-5}$ A.
6300 6400 6500 6600 6700 6800 6900 7000
Volt
III. CO_2
1 cm. = 10 $^{-5}$ A.
7600 7800 8000 8200 8400 8600 8800 9000 9200 9400 9600 9800 10000
Volt
IV. CO